

Doc. 1-1 on ss 7 from WPIL using MAX

QDerwent Information

# Microemulsion of water in gasoline as motor fuel - also contains alkyl-phenoxy alkanooate salt as surfactant and opt. alcohol or amine

Patent Number : **EP--58605**

International patents classification : B01F-017/44 C10L-001/32

## \* Abstract :

EP--58605 A Microemulsions of water in a liq. fuel contain as surfactant an alkylphenoxy alkanooate (formula (I)) of a metal, ammonium or an organic base. In formula (I), R1 and R2 are H or C1-C24 (pref. C6-C18) alkyl, pref. at least one being alkyl; n is 1-6 (pref. 1-2); and M is pref. monovalent. The microemulsion opt. contains as adjuvant an alcohol (pref. C1-C8) or an amine (pref. benzylamine).

Used as fuels in engines (including car engines) and burners. The microemulsions are homogeneous and clear. Used as engine fuels, they give reduced consumption of the parent liq. fuel, and reduced emissions of CO and NOx.

EP--58605 B Microemulsions of water in a liq. fuel contain as surfactant an alkylphenoxy alkanooate (formula (I)) of a metal, ammonium or an organic base. In formula (I), R1 and R2 are H or C1-C24 (pref. C6-C18) alkyl, pref. at least one being alkyl; n is 1-6 (pref. 1-2); and M is pref. monovalent. The microemulsion opt. contains as adjuvant an alcohol (pref. C1-C8) or an amine (pref. benzylamine).

Used as fuels in engines (including car engines) and burners. The microemulsions are homogeneous and clear. Used as engine fuels, they give reduced consumption of the parent liq. fuel, and reduced emissions of CO and NOx. (12pp)

EP--58605 B Method of preparing a microemulsion of water or of water and another additive, more particularly alcohol or amine, in a liquid fuel in the presence of a surface active agent, characterized in that the said agent is an alkylphenoxy-alkanoate of a metal, of ammonium or has an organic base. (6pp)

US4465494 A In a process for the prepn. of a microemulsion by mixing water and a liq. fuel in the presence of a surface active agent, the improvement is the use of, as agent, an alkyl phenoxy-alkanoate of ammonium, a metal or an organic base of formula (I), in which R1 is H, R2 is (un)branched 6-18C alkyl, n is an integer from 1-6, pref. 1 or 2, and M is Na, K, Li, NH4 or RNH3 in which R is a hydrocarbon or hydroxy-substit. hydrocarbon radical, in an amt. of 0.5-10%; and a cosurfactant which is a 1-8C alcohol or amine in amt. of 1-27%; and the amt. of water is 1-10%; and the balance of the microemulsion is the liq. fuel.

USE - Combustion in an engine or a burner. (5pp)

## \* Publication data :

Patent Family : EP--58605 A 19820825 DW1982-35 Fre 12p \*  
AP: 1982EP-0400233 19820210 DSR: BE CH DE GB IT LI NL  
FR2500006 A 19820820 DW1982-41  
JP57153089 A 19820921 DW1982-43  
BR8200826 A 19821228 DW1983-07  
DK8200666 A 19830124 DW1983-10  
ES8307284 A 19831016 DW1984-05  
US4465494 A 19840814 DW1984-35 AP: 1982US-  
0347589 19820210  
CA1197523 A 19851203 DW1986-02  
EP--58605 B 19860827 DW1986-35 Eng DSR: BE CH DE GB  
IT LI NL  
DE3272796 G 19861002 DW1986-41  
Priority n° : 1981FR-0003084 19810217  
Covered countries : 14  
Publications count : 10  
Cited patents : FR2071297; WO800921 No-SR.Pub

## \* Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (ERAP) SOC NAT ELF AQUITAINE  
Inventor(s) : BOURRELL M; SANCHEZ A; SOULA JC

## \* Accession codes :

Accession N° : 1982-72741E [35]

## \* Derwent codes :

Manual code : CPT: E10-C03 H06-B H06-  
B01  
Derwent Classes : E19 H06

## \* Update codes :

Basic update code : 1982-35  
Equiv. update code : 1982-41; 1982-43;  
1983-07; 1983-10; 1984-05; 1984-35; 1986-  
02; 1986-35; 1986-41



(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 82400233.1

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 10 L 1/32**  
**B 01 F 17/44**

(22) Date de dépôt: 10.02.82

(30) Priorité: 17.02.81 FR 8103084

(43) Date de publication de la demande:  
25.08.82 Bulletin 82/34

(54) Etats contractants désignés:  
BE CH DE GB IT LI NL

(71) Demandeur: SOCIÉTÉ NATIONALE ELF-AQUITAINE  
Tour Aquitaine - Cédex 4  
F-92080 Paris La Défense(FR)

(72) Inventeur: Bourrel, Maurice  
26 Rue de Montijo  
F-64000 Pau(FR)

(72) Inventeur: Sanchez, Alain  
20 bis des Couettes  
F-64000 Pau(FR)

(72) Inventeur: Soula, Jean-Claude  
5 Avenue du Dr. Dhers  
F-64300 Orthez(FR)

(74) Mandataire: Ourgaud, Janine  
Société Nationale ELF-Aquitaine Division Propriété  
Industrielle Tour Aquitaine Cédex 4  
F-92080 Paris La Défense(FR)

(56) Microémulsion de l'eau dans un combustible liquide.

(57) Procédé pour la préparation d'une microémulsion de l'eau ou de l'eau et d'un autre adjuvant, en particulier alcool ou amine, dans un combustible liquide, en présence d'un agent tensio-actif, caractérisé en ce que cet agent est un alkyl-phénoxy-alcanoate d'un métal ou d'une base organique.

Application de telle microémulsion, à la combustion dans un moteur ou dans un brûleur.

BS:

**EP 0 058 605 A2**

SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE

MICROEMULSION DE L'EAU DANS UN COMBUSTIBLE LIQUIDE

La présente invention concerne des microémulsions de l'eau dans des combustibles liquides, notamment des hydrocarbures ou des mélanges d'hydrocarbures avec des composés organiques oxygénés. Elle comprend également le procédé pour leur pré-  
5 paration ainsi que l'application de telles microémulsions en tant que carburants utilisables notamment dans des moteurs ou des brûleurs.

Des microémulsions, constituées par des hydrocarbures avec  
10 une proportion moindre d'eau et éventuellement des alcools, sont bien connues à l'heure actuelle : de nombreux travaux ont été consacrés à la préparation de ce type de systèmes, dont l'intérêt industriel est indéniable. On sait, en effet, qu'un carburant renfermant de l'eau et de l'alcool, sous la  
15 forme de microémulsion, apporte des avantages marqués sur le carburant seul ; utilisé dans un moteur, il peut en effet donner lieu à une formation bien plus réduite d'oxyde de carbone, des oxydes d'azote et d'hydrocarbures dans les gaz formés. Il peut d'ailleurs améliorer les propriétés anti-  
20 détonantes. Ainsi, l'incorporation de l'eau, et de préférence également d'alcool, à un combustible liquide, permet d'augmenter le taux de combustion et d'atténuer les effets de pollution. D'autre part, l'adjonction d'un alcool, et plus particulièrement de méthanol, combustible lui-même, se  
25 traduit par une économie d'hydrocarbures. On peut noter, à ce propos, qu'il y a cinquante ans déjà, des tentatives étaient faites en vue de l'utilisation d'un "carburant

national" constitué par un mélange d'essence hydrocarbonée et de méthanol. Cependant, les avantages de l'incorporation de l'eau ou de l'eau avec un alcool, dans un combustible, n'ont pu être mis à profit qu'au cours de ces dernières années, grâce à des tensio-actifs permettant de créer une émulsion stable c'est-à-dire une microémulsion, évitant la séparation de l'eau pendant le stockage. Aussi, le facteur primordial, dans la préparation des microémulsions en question, est le choix approprié du ou des agents tensio-actifs en vue de l'obtention d'une microémulsion de stabilité désirée.

Les nombreux travaux de notre époque concernent précisément ce facteur. Ainsi, par exemple, dans le brevet US 3 876 391, on propose l'emploi d'agents tensio-actifs constitués par un ester aliphatique du diéthylène glycol, des esters aliphatiques polyoxyalkylés ou des dérivés de polyalcanolamines. Le brevet US 4 002 435 préconise l'emploi d'alkyl phénols polyoxyéthylés et semble concerner seulement des émulsions ordinaires. Le brevet US 4 046 519 utilise des agents tensio-actifs dont l'équilibre hydrophile-lipophile (HLB) est de 3 à 4,5, cet agent étant une combinaison de mono et diglycérides de l'acide oléique avec de l'oxyde de bis-(hydroxy-2-éthyl) stéarylamine. Dans la publication du brevet européen 12 345, ce sont des amides polyéthoxylés, c'est-à-dire agents non ioniques qui sont proposés.

25

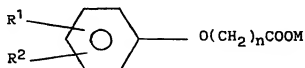
Or, malgré tous les efforts faits, selon l'art antérieur, dans la recherche d'un agent idoine, qui permettrait l'obtention d'une microémulsion, parfaitement stable, de l'eau dans un carburant, une telle émulsion n'est pas encore au point et donne souvent lieu à des séparations au stockage, éventuellement à basse température ; certaines conduisent même à des effets de corrosion du fait de la nature ou de la quantité d'agents tensio-actifs ajoutés. Les exemples de microémulsions pour carburants décrits dans la littérature montrent que la proportion de tensio-actif à utiliser est importante par rapport à l'eau contenue dans le système.

35

La présente invention apporte, dans cette voie, un perfection-

nement important par le choix d'un composé tensio-actif imprévu, fort différent de tous ceux que l'on retrouve dans la technique antérieure, et qui présente l'avantage de fournir des émulsions parfaitement homogènes, limpides, isotropes, newtoniennes et stables. De plus, les microémulsions, suivant l'invention, présentent la propriété d'être indépendantes de l'ordre dans lequel leurs constituants sont introduits.

- 10 Le procédé, suivant l'invention, pour la préparation d'une microémulsion de l'eau, éventuellement accompagnée d'un autre adjuvant, en particulier alcool, dans un combustible liquide, en présence d'un agent tensio-actif, est caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est un alkyl-phénoxyalcanoate d'un métal, d'ammonium ou de base organique, du type :



- 20 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, semblables ou différents, sont des atomes de H ou des radicaux d'alkyle, linéaires ou ramifiés, pouvant comporter 1 à 24 atomes de carbones ; de préférence, il y a au moins un alkyle R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup>, de préférence en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub> ;
- 25 n est généralement un nombre entier de 1 à 6 et, le plus souvent, 1 ou 2. Le cation M est de préférence monovalent, en particulier Na, K, Li, NH<sub>4</sub> ou RNH<sub>3</sub> où R est un groupe hydrocarboné, pouvant porter des substituants, notamment
- 30 des hydroxyles.

- Des agents tensio-actifs typiques, convenant bien à la réalisation de l'invention, sont des alkyl-phénoxyacétates, dont le noyau phénylique porte un alkyle relativement long,
- 35 notamment en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>. Ce sont, à titre d'exemples non limitatifs : p-octyl-phénoxyacétate de sodium, p-décylacétate de potassium, m-nonylacétate d'ammonium, dioctyl-3,5-phénoxyacétate de sodium, p-laurylacétate d'ammonium,

p-nonylacétate d'hexylamine, m-stéaryl-phénoxyacétate de diéthanolamine, etc... Conviennt également aussi d'autres alcanooates correspondants, par exemple alkyl-phénoxy-propionates ou alkyl-phénoxy-butyrate.

5

Etant donné le peu d'intérêt que les composés sus-indiqués ont suscité jusqu'à présent, sans doute à cause de leur efficacité relativement faible par comparaison avec les différents agents tensio-actifs couramment utilisés dans

- 10 l'industrie, il est tout-à-fait surprenant que, dans le cas particulier de l'émulsion de l'eau ou/et des alcools dans des combustibles liquides, ces agents donnent des résultats remarquables. C'est un fait imprévu que le groupe  $(-CH_2)_nCOOM$  apporte, dans l'application de l'invention, d'excellents résultats, alors qu'il est connu dans l'art que
- 15 que, pour avoir des émulsifiants puissants à partir des alkyl-phénols, il convient de greffer sur la fonction phénol une chaîne plus ou moins longue de polyoxyéthylène, comme l'indique d'ailleurs le brevet US 4 002 435 cité plus haut.

20

Les tensio-actifs, suivant l'invention, peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres substances tensio-actives dont il renforcent l'activité.

- 25 Les nombreux adjuvants classiques des microémulsions; que l'on désigne généralement sous le vocable de co-tensioactifs, notamment tels que alcools et amines, sont bien compatibles avec les alkyl-phénoxyalcanooates utilisés suivant l'invention. En particulier, l'excellente stabilité des microémulsions
- 30 obtenues, avec des alcools comme co-tensioactifs, permet d'avoir, suivant l'invention, des carburants très stables, renfermant de l'eau et des alcools, en une large gamme de concentration.

- 35 L'utilisation des alcools comme co-tensioactifs constitue une forme préférée de l'invention ; en effet elle présente un double avantage ; tout d'abord l'alcool étant un carburant en lui-même, le co-tensioactif fait partie du mélange

combustible ; par ailleurs puisque le carburant est une microémulsion de l'eau dans un hydrocarbure, il est possible d'utiliser des alcools non totalement deshydratés, ce qui constitue un avantage du point de vue économique, surtout lorsque l'on sait que dans le cas de mélange éthanol-eau notamment, il existe un azéotrope qui rend difficile et coûteuse l'extraction totale de l'alcool à l'état pur.

Avec les adjuvants suivant l'invention, il est possible d'adapter la composition de la microémulsion au domaine de température, où la microémulsion doit rester stable (entre -20° et 100° C et particulièrement entre -10° et +20° C), par l'ajustement de la proportion ou/et de la nature du phénoxyalcanoate.

Il est à noter que, contrairement à la plupart des tensio-actifs de l'art antérieur, utilisés pour la formation de microémulsions de combustibles liquides, ceux de l'invention ne contiennent ni soufre, ni phosphore, ce qui évite toute émission de produits toxiques pendant la combustion. La quantité d'azote renfermée dans la microémulsion, lorsque le co-tensioactif est une amine, est extrêmement faible.

Le procédé de préparation des microémulsions, suivant l'invention, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est un alkyl-phénoxyalcanoate, peut-être réalisé à la manière connue en soi, c'est-à-dire par mélange des adjuvants concernés avec un combustible liquide. Une légère agitation suffit pour l'obtention d'une microémulsion stable. Un avantage de ce procédé réside en ce que les adjuvants peuvent être mélangés avec le combustible dans n'importe quel ordre : ainsi peut-on dissoudre d'abord l'agent tensio-actif dans l'eau, dans le co-tensioactif, ou dans un mélange des deux, et introduire la solution ou la dispersion obtenue dans le combustible liquide, sous une faible et brève agitation. Mais il est également possible de mettre ces différents adjuvants directement dans le combustible et agiter le tout juste le temps nécessaire à l'homogénéisation.



A titre d'exemple non limitatif, l'agitation du milieu peut être effectuée au moyen d'un agitateur à pales, tournant à environ 20 à 100 t/mn (vitesse périphérique de l'ordre de 0,5 à 5 m/s), pendant 1 à 10 minutes.

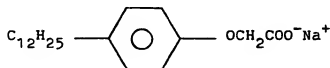
5

Les exemples qui suivent sont des illustrations non limitatives de l'invention.

#### EXEMPLES 1 à 9

- 10 Des microémulsions de l'eau avec différents co-tensioactifs ont été préparées par le procédé sus-indiqué, dans lequel l'eau, préalablement mélangée avec le co-tensioactif et l'agent tensio-actif, suivant l'invention, était ajoutée à l'essence auto ordinaire (fraction de pétrole bouillant
- 15 entre 20° et 200° C). Les opérations portaient sur 1 litre d'essence que l'on agitait pendant 3 minutes, après l'addition des adjuvants. Le tableau ci-après indique les proportions des composants en % du poids total de microémulsion, l'agent tensio-actif étant le p-lauryl-phénoxyacétate de sodium.

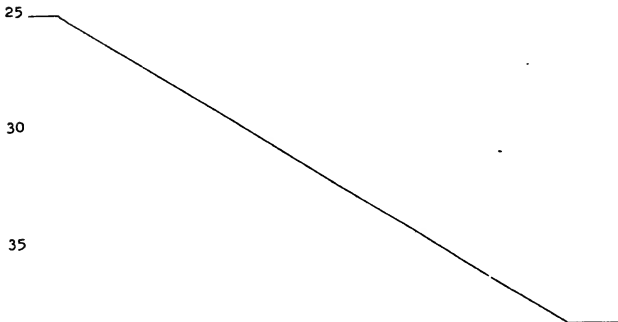
20



25

30

35



TABLEAU

	Ex.	% de tensio actif	Co-tensio actif	Son %	Eau	Essence
5	1	3,5	Méthanol	1,30	9,5	85,7
	2	9,0	Méthanol	8,6	1,9	80,5
10	3	0,50	Ethanol	26,8	3,00	69,70
	4	1,25	Ethanol	8,9	1,00	88,85
15	5	1,70	Ethanol	17,70	2,00	78,60
	6	4,55	Isobutanol	1,95	9,35	84,15
	7	5,60	Isobutanol	2,40	9,20	82,80
20	8	3,30	Ethyl-2-hexanol	1,40	9,50	85,80
	9	3,30	Ethyl-2-hexanol éthoxylé à 0,625 mole	2,10	9,50	85,10
25	10	3,20	Benzylamine	0,80	9,60	86,40

- 30 On voit qu'il est possible de faire varier les proportions d'eau et de co-tensioactifs dans des limites assez larges, intéressantes pour la pratique. Toutes les microémulsions 1 à 10 sont homogènes, limpides, isotropes, newtoniennes et stables à la température ambiante. Leurs viscosités sont
- 35 voisines de celles de l'essence utilisée. Les microémulsions de l'eau ou de l'eau et d'un adjuvant (alcool ou amine) peuvent contenir de 1 à 10 % d'eau, 1 à 27 % d'un alcool ou d'une amine, 1 à 10 % de tensio-actif, et de préférence

1 à 6 % , microémulsionnés dans un combustible liquide.

#### EXEMPLES 11 ET 12

- Le mode opératoire étant le même que dans les exemples précédents l'agent tensio-actif utilisé était le p-lauryl-phénoxyacétate de monoéthanolamine, c'est-à-dire que son cation était  $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ .

TABLEAU

Ex.	% de tensio-actif	Co-tensio-actif	Son %	Eau	Essence
11	4,55	Isobutanol	1,95	9,35	84,15
12	3,5	Ethyl-2-hexanol	1,5	4,75	90,25

- Comme les précédentes, les émulsions de ces exemples sont bien stables et ne laissent que des proportions très réduites d'oxyde de carbone à la combustion.

#### EXEMPLE 13

- Dans une préparation similaire à celle des exemples précédents, on a utilisé -en tant qu'agent tensio-actif, du p-nonyl-phénoxyacétate de sodium à raison de 3,5 % du total. Avec 1,3 % d'isobutanol et 9,5 % d'eau, on a obtenu une émulsion parfaitement stable, renfermant 85,7 % d'essence.

#### EXEMPLE 14

- Dans l'exemple 1, on remplace l'essence auto ordinaire par du mazout léger, connu sous la dénomination de "fuel domestique". La microémulsion stable obtenue, est utilisée dans un brûleur de chaudière de chauffage central. On constate, dans les fumées, une teneur en CO d'environ 80 ppm, alors que la combustion du fuel domestique seul, dans le même brûleur, au même régime, conduit à la présence de 400 ppm dans les fumées.

EXEMPLE 15

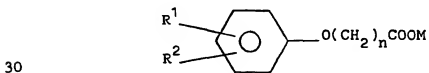
La microémulsion de l'exemple 6 est utilisée pour alimenter un moteur d'automobile de 1.200 ml de cylindrée, à un régime moyen de 3.500 t/mn. La consommation de carburant est alors  
 5 de 9,25 l au 100 km (ce qui correspond à une consommation de 7,9 l d'essence), le dégagement de CO étant de 6 g/km et celui de NO<sub>x</sub> de 0,4 g/km, tandis que -dans les mêmes conditions de marche- l'essence seule conduit à une consommation de 9,6 litres par 100 km, avec une émission de CO de  
 10 26 g/km et NO<sub>x</sub> de 1,6 g/km.

On voit que l'émulsion d'eau et d'éthanol dans l'essence apporte des avantages très marqués par rapport à l'essence telle quelle.

15

Bien que les exemples qui précèdent ne soient pas limitatifs, et que l'invention puisse être appliquée à la préparation de microémulsions avec des concentrations en constituants différentes de celles de ces exemples, un type de combustible microémulsionné, fort pratique, comprend en poids 1 à  
 20 10 % d'eau, 1 à 27 % d'un alcool et 1 à 6 % d'agent tensio-actif, le reste étant le combustible liquide.

L'invention comprend également en tant que tensio-actifs  
 25 nouveaux les alkyl-phénoxy-alcanoates d'un métal, d'ammonium ou de base organique de formule générale



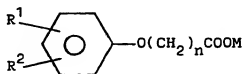
dans laquelle R¹, R², n, M ont des significations données au cours de la description.

35

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé pour la préparation d'une microémulsion de l'eau ou de l'eau et d'un autre adjuvant, en particulier alcool ou amine, dans un combustible liquide, en présence d'un agent tensio-actif, caractérisé en ce que cet agent est un alkyl-phénoxy-alcanoate d'un métal, d'ammonium ou d'une base organique.

- 2- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif répond à la formule



- 15 dans laquelle R¹ et R², semblables ou différents, sont des atomes de H ou des radicaux, alkyles, linéaires ou ramifiés en C₁ à C₂₄, n étant un nombre entier de 1 à 6 et le plus souvent 1 ou 2, et M un cation, de préférence monovalent.

- 20 3- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que au moins un des symboles R¹ et R² désigne un alkyle, de préférence en C₆ à C₁₈.

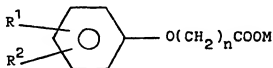
- 25 4- Procédé suivant la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que le cation est Na, K, Li, NH₄ ou RNH₃ où R est un groupe hydrocarboné pouvant porter des substituants notamment des hydroxyyles.

- 30 5- Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est un alkyl-phénoxy-acétate de Na, K, Li, NH₄ ou d'une amine, l'alkyle étant en C₆ à C₁₈.

- 35 6- Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'adjuvant au co-tensioactif est un alcool, en particulier en C₁ à C₈.

- 7- Procédé suivant une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'adjuvant ou co-tensioactif est une amine, en particulier benzylamine.
- 5 8- Microémulsion de l'eau ou de l'eau et d'un adjuvant, en particulier alcool ou amine, dans un combustible liquide, renfermant un tensio-actif approprié, caractérisée en ce que ce dernier est un alkyl-phénoxy-alcanoate d'un métal ou d'une amine.
- 10 9- Microémulsion suivant la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient, en poids, 1 à 10 % d'eau, 1 à 27 % d'un alcool ou d'une amine et 1 à 10 % de tensio-actif et de préférence de 1 à 6 %.
- 15 10- Application d'une microémulsion de l'eau ou de l'eau accompagnée d'un alcool ou d'une amine, dans un combustible liquide, à la combustion dans un moteur ou dans un brûleur, caractérisée en ce que la microémulsion renferme
- 20 un agent tensio-actif constitué par un alkyl-phénoxy-alcanoate d'un métal ou d'une base organique, plus particulièrement d'un métal alcalin, de l'ammoniaque ou d'une amine aliphatique.
- 25 11- Agent tensio-actif comprenant un groupe alkyl-aryle, caractérisé en ce qu'il est constitué par un phénoxy-alcanoate d'un métal, d'ammonium ou d'une base organique répondant à la formule

30



35

dans laquelle  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , semblables ou différents, sont des atomes de H ou des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{24}$ , n étant un nombre entier de 1 à 6 et le plus souvent 1 ou 2, et M un cation, de préférence monovalent.